

DERWENT-ACC-NO: 1990-310281

DERWENT-WEEK: 199041

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Hard carbon films formation - in vacuum chamber in which

plasma beam is generated by hollow cathode and hydrocarbon contg. gas is introduced

PATENT-ASSIGNEE: CITIZEN WATCH CO LTD[CITL]

PRIORITY-DATA: 1989JP-0040546 (February 21, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 02221372 A	September 4, 1990	N/A
000 N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 02221372A	N/A	1989JP-0040546
February 21, 1989		

INT-CL (IPC): C01B031/02, C23C016/26

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02221372A

BASIC-ABSTRACT:

Process comprises forming films in a vacuum chamber equipped with an evacuation system and a gas-inlet. The chamber comprises: a hollow-cathode type plasma beam source which generates plasma. A counter electrode is installed facing the plasma beam source and to which a positive voltage w.r.t. the plasma beam source is applied. A means confines the plasma in a thin plate shape. A sample electrode is installed parallel to the plate plasma area and to which a negative voltage w.r.t. the counter electrode is applied. The sample substrate is mounted on the sample electrode and subjected to plasma deposition

treatment  
to form a hard carbon film on there. The process comprises: vacuum-  
evacuating  
the chamber and forming the ' plasma area, while introducing a gas  
contg.  
hydrocarbon gas as the main component and rapping a predetermined  
voltage to  
the sample substrate.

USE/ADVANTAGE - By installing the sample substrate parallel to the  
plasma area,  
a uniform, dense and platy plasma area is provided; therefore, sample  
substrate  
is less damaged.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/2

TITLE-TERMS: HARD CARBON FILM FORMATION VACUUM CHAMBER PLASMA BEAM  
GENERATE

HOLLOW CATHODE HYDROCARBON CONTAIN GAS INTRODUCING

DERWENT-CLASS: E36 L02 M13

CPI-CODES: E31-N03; L02-F05; M13-E02;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

C106 C810 M411 M720 M903 M904 M910 N120 N209 N212

N224 N520 Q453 R043

Specfic Compounds

01669P

Registry Numbers

1327U 0502U

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1669P

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1990-134291

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-221372

⑤Int. Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成2年(1990)9月4日

C 23 C 16/26  
C 01 B 31/02

1 0 1 A

8722-4K  
8821-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭発明の名称 硬質カーボン膜の形成方法

⑯特 願 平1-40546

⑰出 願 平1(1989)2月21日

⑱発 明 者 吉 野 信 幸 埼玉県所沢市大字下富字武野840 シチズン時計株式会社  
技術研究所内⑲発 明 者 南 谷 孝 典 埼玉県所沢市大字下富字武野840 シチズン時計株式会社  
技術研究所内

⑳出 願 人 シチズン時計株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

硬質カーボン膜の形成方法

## 2. 特許請求の範囲

排気系およびガス導入口を有する真空室内に、プラズマを発生する中空陰極型のプラズマビーム源と、該プラズマビーム源と対向配置しかつ前記プラズマビーム源に対して正の電圧が印加される対向電極と、前記プラズマを薄い板状のプラズマ領域に整形するための手段と、前記対向電極に対して負の電圧が印加されかつ前記プラズマ領域と平行に配置する試料電極とを備え、前記試料電極上に試料基板を配置して、前記排気系により前記真空室内を真空排気後、前記プラズマビーム源と対向電極との間に板状のプラズマ領域を形成し、前記ガス導入口から炭化水素ガスを主成分とするガスを前記真空室内に導入して、さらに前記試料基板に所定の電圧を印加することにより、前記試料基板上に硬質カーボン膜を形成することを特徴とする硬質カーボン膜の形成方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は気相合成法によるカーボン膜の形成方法に関する。

〔従来の技術〕

硬質カーボン膜は1970年代後半から英国で研究されはじめた1-カーボンと俗称される超硬質炭素膜であり、炭素原子の結合状態に長周期の結晶性が見られず、アモルファスシリコンと類似の結合状態を有するものと考えられている。また、その物性にはダイヤモンドのそれと類似点が多く、その特性(高硬度、耐摩耗性、潤滑性、絶縁性、耐薬品性)から工具をはじめとし各種機械、電子部品への保護コーティング、あるいは機能性デバイスへの応用が期待されている。

この膜の形成方法は試料基板を加熱せず、比較的高真空、たとえば0.1 Torr以下で炭化水素ガスをプラズマ分解する気相合成法が主なものである。

プラズマ分解法としては、たとえば文献L.P.

Anderson et al.: Thin Solid Films  
63(1979) 155 に示すように高周波(1356MHz)  
を印加する方法が一般的に用いられている。  
〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、この方法では高周波電源によって高電圧、低電流の条件で試料電極近傍にプラズマが形成され、試料基板がプラズマに直接さらされながら硬質カーボン膜が形成されるため、試料基板は高エネルギーの荷電粒子の衝撃を受け、下地試料基板の損傷、エッチング、あるいは劣化を生じたり、また、半導体素子などの電子デバイスのパッシベーション膜としての硬質カーボン膜の応用等においては素子の電気的特性の劣化をひきおこす。さらに長時間、プラズマにさらされると試料基板が高温になるため、高分子材料を基板とした場合、熱変形、さらには基材の溶融がおこる。

本発明の目的は、気相合成法、特にプラズマを用いる気相合成法による硬質カーボン膜の形成方法において、試料基板に損傷を与えず、さらに従来法より、より低温形成が可能な硬質カーボン膜

の形成方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成させるために本発明における硬質カーボン膜は、下記記載の方法により形成する。

排気系およびガス導入口を有する真空室内に、ビーム状のプラズマを発生する中空陰極型のプラズマビーム源と、このプラズマビーム源に対して対向配置する対向電極と、発生するプラズマを薄い板状のプラズマ領域に整形するための手段と、対向電極に対して負の電圧が印加されかつプラズマ領域と平行に配置する試料電極とを備え、この試料電極上に試料基板を配置して、排気系により真空室内を真空排気後、プラズマビーム源と対向電極との間に板状のプラズマ領域を形成し、ガス導入口からメタン等の炭化水素ガスを主成分とするガスを真空室内に導入し、同時に試料基板に所定の電圧を印加することにより硬質カーボン膜を形成する。

〔実施例〕

以下図面を用いて本発明の実施例を説明する。

第1図(a)および(b)は本発明の硬質カーボン膜形成に用いる装置を示し、第1図(a)は装置要部の側面配置を示す説明図、第1図(b)は装置要部の平面配置を示す説明図である。第2図は本発明の硬質カーボン膜形成に用いるプラズマビーム源を示す断面図である。以下、第1図(a)、第1図(b)、第2図を交互に参照して説明する。

ビーム状のプラズマを発生するプラズマビーム源10と永久磁石44と、さらにこのプラズマビーム源10に対して正の電圧が印加され、かつプラズマビーム源10と対向配置する水冷された対向電極12とを真空室22の壁面に設ける。このプラズマビーム源10と対向電極12との間にプラズマを発生させる。対向電極12の裏面には対向電極用永久磁石(図示せず)を配置して、この対向電極用永久磁石と真空室22外に設けた複数の集束コイル26との磁界により発生したプラズマを対向電極12に集束させる。さらにプラズマビーム源10出口と真空室22との間に、磁石の同極を対向配置した一対の永久磁石44を設け、

この永久磁石44の反極磁界によってプラズマの厚さを圧縮して、広がりを持つ薄い板状に整形した高密度の破線20で示すプラズマ領域18を形成する。すなわちプラズマを板状のプラズマ領域18に整形するための手段としては、真空室22外に設けた複数の集束コイル26と、プラズマビーム源10出口と真空室22入口との間に設けた一対の永久磁石44とから構成する。なお集束コイル26は真空室22内に配置しても良い。

試料基板16は薄い板状のプラズマ領域18とほぼ平行に配置した試料電極14上に載置する。このとき試料電極14には対向電極12に対して負の電圧を印加する。この試料電極14に印加する電圧は、プラズマビーム源10と対向電極12との間に印加する電圧とは独立に制御する。さらに試料電極14は図示を省略したが、-100℃から900℃程度の温度範囲で設定可能な加熱冷却手段を備えている。

ビーム状のプラズマを発生するプラズマビーム源10は第2図に示すように、水冷ボックス40

の中心部を貫通してガス導入口を兼ねるタンタルパイプからなる補助陰極32と、円板状のランタンヘキサボロイド(L.B.)からなる主陰極34と、タングステンからなる円板状の熱板36と、モリブデンからなる外筒42およびキャップ38と、中間電極30とから構成する。

プラズマの発生はまず真空室22内の圧力を排気系24により真空度 $10^{-6}$  Torr程度に真空排気した後、補助陰極32を通して不活性ガス、たとえばアルゴンを導入し、補助陰極32と対向電極12との間で導入した不活性ガスを放電させる。このとき真空室22内の圧力は $10^{-1} \sim 10^{-4}$  Torrに保持する。この放電によって主陰極34のランタンヘキサボロイドがボンバードされることにより、主陰極34が加熱され高温になると、次に主陰極34と対向電極12との間の放電に移行する。このとき中間電極30では磁界によりプラズマを細く絞りこみ中間電極30の開口部を内径数mm程度としているため、真空室22は高真空であるにもかかわらず主陰極34近傍は低真空に保持され

る。このため高温の主陰極34から多量の熱電子が放出され続け大放電電流が維持される。この熱電子放出源としては、円板状の主陰極のかわりにコイル状などのランタンヘキサボロイドを用いても良い。第1図(a)および第1図(b)に示す複数の集束コイル26と、対向電極12の裏面に配置する対向電極用永久磁石と、プラズマビーム源10出口に配置する永久磁石44とにより形成される磁場の作用で、プラズマビーム源10と対向電極12との間に高密度で広がりを持つ板状のプラズマ領域18が形成される。

試料基板16表面への硬質カーボン膜の形成は、試料基板16を真空室22内の試料電極14上に載置する。このとき試料基板16と硬質カーボン膜との密着性を向上させるためにあらかじめ試料基板16上に密着改善のためのシリコンやゲルマニウム等の中間層を形成しておいても良い。この中間層に関しては本出願人が先に特願昭60-256426号で提案している。その後、前述のように真空室22内を真空排気し、プラズマビー

ム源10と対向電極12との間に、アルゴンガスやヘリウムガスなどの不活性ガスを導入し、板状のプラズマ領域18を形成する。さらにガス導入口28からメタン( $\text{CH}_4$ )、エタン( $\text{C}_2\text{H}_6$ )、エチレン( $\text{C}_2\text{H}_4$ )、プロパン( $\text{C}_3\text{H}_8$ )、アセチレン( $\text{C}_2\text{H}_2$ )などの炭化水素ガスを真空室22内に導入し、真空室22内を $10^{-1} \sim 10^{-4}$  Torrに保持する。このとき炭化水素ガスに不活性ガスを添加したガスを導入しても良い。導入された炭化水素ガスからはプラズマ領域18で、正電荷に帯電した炭素もしくは炭化水素のプラスイオンをはじめ種々の励起種、活性種が生成される。このうちプラスイオンが対向電極12に対して負の電圧を印加した試料電極14上の試料基板16表面に衝突し、表面上で再結合を起こし、硬質カーボン膜が形成される。また、このとき硬質カーボン膜の密着性をより強固にするための手段として、炭化水素ガスを導入する前に、不活性ガスプラズマ中で試料電極14に負電圧を印加することによって、プラズマエッチングによる試料基板16のクリー

ニングを行なっても良い。また試料電極14への負電圧の印加は、図面では直流電源による方法を記載したが、高周波電源(13.56 MHz)を用いても良い。

上述のように本発明においては試料基板16をプラズマ領域18中に配置しないため、プラズマ中の荷電粒子による直接の衝撃を受けない。このため試料基板16の損傷あるいは劣化は著しく軽減される。その上、試料基板16の温度上昇が抑制されるため、従来の高周波プラズマを用いたプラズマ分解法による硬質カーボン膜の形成方法と比較するとはるかに低温で硬質カーボン膜が形成可能である。

以下に代表的な条件における硬質カーボン膜の形成条件および硬度を以下に示す。

#### — 形成条件 —

ガス種：メタン( $\text{CH}_4$ )、  
 ガス流量：30 sccm、  
 真空室内圧力：0.1 Torr、  
 基板温度：100℃、

電極印加電圧：-600V、

試料基板：シリコンウェハー<111>

堆積速度：0.5  $\mu\text{m}/\text{分}$ 、

ビッカース硬度：約4,000Kg/ $\text{mm}^2$ 以上。

以上の条件で堆積した硬質カーボン膜は、X線回折およびRHEED(反射高速電子線回折)の分析結果からアモルファス構造を主体とする構造を有し、またFT-IRスペクトルの結果から少量の水素を含有していることがわかった。また色相は膜厚1  $\mu\text{m}$ 以上では黒色を呈している。

また本発明では、プラズマビーム源10からの多量の熱電子放出とプラズマビーム源10出口に配置した永久磁石44の反撥磁界によりプラズマを圧縮して高密度でしかも均一なプラズマ領域18を形成しているため、試料基板16上で5~200mA/ $\text{cm}^2$ という高いイオン電流値と、均一なイオン電流分布が得られる。このため大面積に均一な膜厚で硬質カーボン膜の高速成膜が可能である。本実施例では一辺30cmの正方形のステンレス鋼全面に均一に硬質カーボン膜を形成す

ることができたが、さらに装置のスケールアップを行うことにより、より大面積の試料基板への硬質カーボン膜の被覆が可能である。さらに本実施例で用いた装置では真空度が $10^{-4}$ Torr程度の高真空でもプラズマの発生を維持できるため、不純物粒子を混入しない清浄な雰囲気硬質カーボン膜の形成を行うことも可能である。このため、良好な膜質を有する硬質カーボン膜が得られる。

〔発明の効果〕

以上の説明で明らかなように、本発明の硬質カーボン膜の形成方法は、均一でしかも高密度な薄い板状のプラズマ領域と平行に試料基板を設置することによって硬質カーボン膜形成時のプラズマ中の荷電粒子による試料基板へのダメージを軽減させ、さらに低温形成を可能とさせるものである。さらにこの方法を用いることによって、大面積に均一な膜厚で高速な硬質カーボン膜形成が達成できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

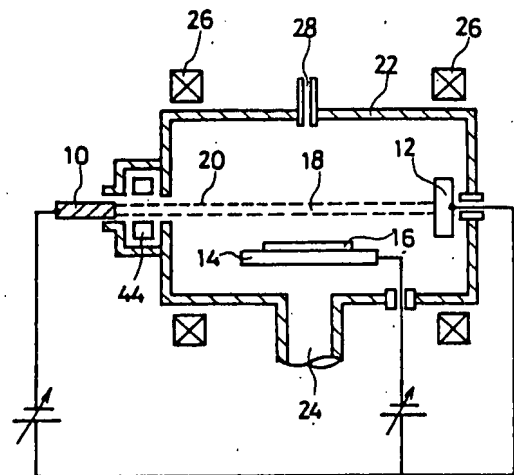
第1図は本発明における硬質カーボン膜の形成

に用いる装置を示し、第1図(a)は装置要部の側面配置を示す説明図、第1図(b)は装置要部の平面配置を示す説明図、第2図は本発明における硬質カーボン膜形成に用いるプラズマビーム源を示す断面図である。

- 10 …… プラズマビーム源、
- 12 …… 対向電極、
- 14 …… 試料電極、
- 16 …… 試料基板、
- 18 …… プラズマ領域、
- 22 …… 真空室。

第1図

(a)



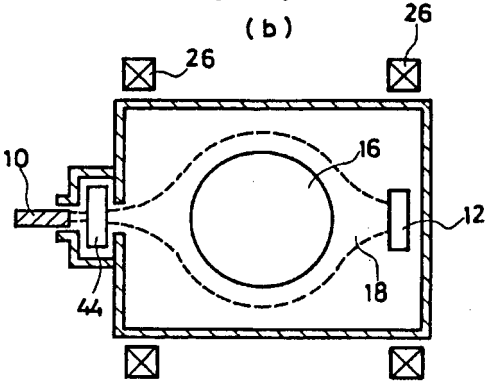
- 10. プラズマビーム源
- 12. 対向電極
- 14. 試料電極
- 16. 試料基板
- 18. プラズマ領域
- 22. 真空室

特許出願人 シチズン時計株式会社



第1図

(b)



第2図

